

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-140554

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)6月1日

H 01 M 4/02

C-8424-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 非水電解液電池

⑯ 特 願 昭62-296579

⑰ 出 願 昭62(1987)11月25日

⑱ 発 明 者	江 田	信 夫	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	越 名	秀 秀	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	守 田	彰 克	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	松 井	徹 徹	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	山 浦	純 一	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	奥 野	博 美	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 出 願 人	松下電器産業株式会社			大阪府門真市大字門真1006番地
⑰ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男			外1名

明 細 書

1、発明の名称

非水電解液電池

2、特許請求の範囲

- (1) 軽金属を活性物質とする負極と、非水電解液と、正極からなり、上記正極には低吸湿性で非水電解液に膨潤・溶解しやすい高分子で被覆されたクロム酸化物からなる活性物質を用いたことを特徴とする非水電解液電池。
- (2) 高分子はメタクリル酸エステルポリマー、アクリル酸エステルポリマーのうち少なくとも1つである特許請求の範囲第1項記載の非水電解液電池。
- (3) 活性物質はクロム酸化物、クロムの複合酸化物、カルコゲン化合物のうち少なくとも1つである特許請求の範囲第1項又は第2項記載の非水電解液電池。
- (4) 高分子がメタクリル酸メチルポリマーであり、上記活性物質がクロム酸化物であり、クロム酸化物1kgに対しメタクリル酸メチルポリマーの被

覆量が2.4～18.1gである特許請求の範囲第

1項から第3項のいずれかに記載の非水電解液電池。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、非水電解液電池、とくにその正極活性物質に関するものである。

従来の技術

従来、この種の非水電解液電池は高電圧、高エネルギー密度や高信頼性などの特長から広く民生用電子機器の電源に用いられている。最近ではこの電池を二次電池化する試みが盛んである。このためには負極および正極の充放電可逆性が必要となる。とくに正極については高電圧で、高容量つまり高エネルギー密度のものが要望されるため、N、V、VI族の遷移金属元素とカルコゲン元素(S、Se)、望ましくは酸素との単独あるいは複合化合物が結晶構造的に層状やトンネル構造を有するため有利となる。たとえばクロム酸化物(Cr_2O_3 , Cr_2O_5)、バナジウム酸化物(V_2O_5 、

V_2O_5), 二硫化モリブデン (MoS_2) や二硫化チタン (TiS_2) などが提案されている。クロム酸化物は既に一次電池系では商品化されている。

発明が解決しようとする問題点

なかでもクロム酸化物 (Cr_2O_3 , Cr_2O_5) は電圧が高く、容量も大きいために最も好ましいものの一つであるが、ただクロム酸化物は安定的な取扱いや保管に難点を有する。つまり、大気中の水分により不均化反応をおこし Cr_2O_3 や CrO_3 に変化してしまい、容量的な再現性を保つことが難しい問題点を有する。

本発明は上記の問題点を解決するもので非水電解液電池用正極活物質として優れた性能を有する、クロム酸化物を提供するものである。

問題点を解決するための手段

極低湿度雰囲気下でなく、通常の大気下で容易に上記のクロム酸化物を取り扱ったり、保管できるようにするには、クロム酸化物自身を大気から遮断できればよいのであり、このために吸湿性がなく、かつ電解液に易溶の高分子で上記クロム酸

次に上記 Cr_2O_3 に被覆する高分子は、吸湿性、安定性、有機溶剤への溶解性、価格などからメタクリル酸メチルポリマーを代表例として選択した。平均分子量70万のメタクリル酸メチルポリマーのビーズ状(微球)を表1に示す濃度でメチルエチルケトンに溶解し、その溶液30ccを上記 Cr_2O_3 粒子10gに対し40℃に保ったミキサー中にて回転浮遊させながら上部からスプレー方式にて上記メチルエチルケトン-メタクリル酸メチル溶液を吹きつけた。この時点でポリマー濃度1~5%のもの(電池B~D)では低沸点のメチルエチルケトンはすぐに蒸発し、外観上均一被覆の粒子が得られた。

(以下 余 白)

化物の粒子を被覆したものである。

作 用

これにより高分子で被覆されたクロム酸化物粒子は吸湿することが少なく、また吸収しても高分子が水に不溶なので安全となり取扱いも容易で、電池内では上記高分子が電解液を吸液して膨潤しイオン伝導性を有するようになるので電池特性上も影響をうけない効果を有するものである。

実施例

以下、図面とともに本発明の実施例を説明する。

第1図は、コイン形非水電解液電池を示す。図において、1は耐食性ステンレス製ケース、2は同材質の封口板、3は封口板の内面にスポット溶接したステンレス製ネット集電体、4は負極で直径15mm、厚さ0.24mmの金属リチウム片であり、3の集電体に圧着されている。5はクロム酸化物正極であり、湿気の影響を受けやすい Cr_2O_3 を代表例として用いている。 Cr_2O_3 は三酸化クロム (CrO_3) を大気中280℃にて5時間熱分解して得たものを、粉碎して平均粒径3μmにした。

表 1

電 池	メタクリル 酸メチル 濃 度	メタクリル 酸メチル量 (30cc溶液中)	平均粒径
A (従来例)	0 %	0 g	3 μm
B	1	2.4	3
C	3	7.4	4
D	5	12.6	5
E	7	18.1	12
F	10	26.7	16

7%以上のもの(電池E、F)ではテストした温度下では不均一被覆のものが出来た。また、比較のためポリマー被覆のない従来通りのもの(電池A)も示した。次に上記のポリマー被覆処理および未処理の Cr_2O_3 のそれぞれ100重量部をピーカーに秤取し、大気中室温にて7日間放置ののち、カーボンブラック5重量部およびフッ素樹脂10重量部をそれぞれ加えて混合し、これら混合剤の0.13gを直径15mm、厚さ0.7mmに成型し

120℃で3時間減圧乾燥ののち電池試作に供した。8はポリプロピレン製不織布セパレータ、電解液は炭酸プロピレンとジメトキシエタンの等体積混合溶媒に過塩素酸リチウムを1モル/8濃度で溶解したものを用いた。上記電解液の所定量を正極上に注液後、7のポリプロピレン製ガスケットとともにカシメ、封口した。この電池は直径20mm、総高1.6mmである。

次いで上記電池A〜Fを80℃にて3日間エージングして、 Cr_2O_3 粒子上にあるメタクリル酸メチルを電解液にて膨潤、溶解せしめた。

第2図は上記電池A〜Fのエージング後の電池のインピーダンス(1kHz)と20℃にて10Aで2.0Vまで放電したときの容量値を示したものである。図中に示した黒角および黒丸は、それぞれ本実施例で合成した Cr_2O_3 の粉砕品をポリマー被覆未処理のままかつ大気中に放置することなくすぐに試作した電池のインピーダンスおよび同一条件下で放電したときの容量を示す。

第2図から、 Cr_2O_3 の表面をメタクリル酸メチ

ルポリマーで被覆すると電池インピーダンスはポリマー被覆未処理・未放電品よりも悪くなるが、ポリマー被覆未処理・放電品(電池A)に比べて同程度か特性が良い。また、放電容量については電解液を吸収して溶解あるいは膨潤したポリマーによるリチウムイオンの拡散の遅れが大きく影響をうけ、同様に未処理・未放電品に比べるといずれも容量は低下するが、通常工場での量産時の諸条件を考慮した形を示す電池Aに対し、少なくともメタクリル酸メチルポリマー濃度1〜7%の範囲ではより大きな容量を得た。さらに、ポリマー被覆の均一性および電池特性であるインピーダンス、容量の点から、メタクリル酸メチルポリマー濃度は1〜5%の範囲では未処理・未放電品に比べて遜色なくより好ましい。すなわち、 Cr_2O_3 1gに対しメタクリル酸メチルポリマーとして2.4〜18.1g、好ましくは2.4〜12.6gを粒子表面に被覆すればよいものである。

発明の効果

以上のように本発明によれば、 Cr_2O_3 粉末1

gに対しメタクリル酸メチルポリマーの2.4〜

18.1gを粒子表面に被覆することにより、 Cr_2O_3 の吸湿性を低下せしめ、保存しても電池特性の低下が小さく、かつ安全性にすぐれた Cr_2O_3 活物質が得られる効果がえられる。

実施例では Cr_2O_3 を用いたが Cr_2O_5 や他のクロムの複合酸化物あるいは湿度の影響を受けやすいカルコゲン化合物でもよい。被覆するポリマーにはメタクリル酸メチルを選んだが、実施例の中で述べた特性を有する、メタクリル酸エステルポリマーやアクリル酸エステルポリマーでもよい。ポリマーの溶解剤としてメチルエチルケトンを用いたが、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどでもよい。電解液には炭酸プロピレンとジメトキシエタンを用いたが、アブチロラクトン、炭酸エチレンやテトラヒドロフラン、ジオキサランなどでもよい。

また、負極には金属リチウムを用いたが、リチウム合金や他の軽金属でもよい。

又、当然のことながら本発明の主旨は一次電池

に限定されない。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例におけるコイン形電池の断面図、第2図は実施例に用いた電池の放電容量と電池インピーダンスの特性を示す図である。

1……ケース、2……封口板、4……負極、5……正極。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 2 図

第 1 図

